










Pyrogenically prepared alumina

Patent number: EP1083151
Publication date: 2001-03-14
Inventor: MANGOLD HELMUT DR (DE); HAMM VOLKER (DE);
SCHARFE THOMAS (DE); HENNIG THOMAS DR (DE);
PLAMBECK-FISCHER PEER DR (DE)
Applicant: DEGUSSA (DE)
Classification:
- **international:** C01F7/02; C01F7/30
- **european:** C01F7/30B, C01F7/02
Application number: EP20000115181 20000713
Priority number(s): DE19991043291 19990910

Also published as:

 US6680109 (B1)
 JP2001146419 (A)
 DE19943291 (A1)
 EP1083151 (B1)

Cited documents:

 EP0802158
 EP0023588
 EP0395925
 EP0717008
 DE4035089

Abstract of EP1083151

Pyrogenic alumina (I) of large surface area, with a BET specific surface area of over 115 m²/g and
Sears number of over 8 ml/2g (EP 0717008), is claimed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 083 151 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.03.2001 Patentblatt 2001/11

(51) Int. Cl.⁷: C01F 7/02, C01F 7/30

(21) Anmeldenummer: 00115181.0

(22) Anmeldetag: 13.07.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:

- Plambeck-Fischer, Peer, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
- Hamm, Volker
79713 Bad Säckingen (DE)
- Scharfe, Thomas
63755 Alzenau (DE)
- Mangold, Helmut, Dr.
63517 Rodenbach (DE)
- Hennig, Thomas, Dr.
63571 Gelnhausen (DE)

(30) Priorität: 10.09.1999 DE 19943291

(71) Anmelder:

Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid**

(57) Pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid, bei welchem die spezifische Oberfläche nach BET mehr als 115 m²/g und die Sears-Zahl mehr als 8 ml/2g und die Dibutylphthalatabsorption als Pulvers gemessen mit 16 g Einwaage nicht meßbar ist wird nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestellt, wobei als Ausgangsmaterial eine verdampfbare Aluminiumverbindung eingesetzt wird.

Das Aluminiumoxid kann als tintenabsorbierende Substanz in Ink-Jet-Medien, sowie als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial (CMP-Anwendungen), als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie verwendet werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

[0002] Für den Einsatz in der Papierindustrie werden leicht dispergierbare Füllstoffe benötigt, die bei der Verwendung in Inkjet-Papier oder Inkjet-Folien die Tinte schnell absorbieren und den Farben zu einer hohen Farbbrillanz verhelfen. Die vorliegende Erfindung betrifft ein speziell hergestelltes Aluminiumoxid, welches durch seine Eigenschaften in entsprechenden Streichfarbenrezepturen, in der Lage ist, Tinten, die von einem Inkjet-Drucker auf diese, dieses spezielle Aluminiumoxid enthaltene Medien, appliziert werden, mit sehr hoher Farbbrillanz und Farbtreue wiederzugeben.

[0003] Sie betrifft weiterhin die Anwendung dieses Aluminiumoxids bei der Herstellung von Tintenempfangsschichten, wie sie bei Inkjet-Medien (z.B. Papier, Folien, Stoff, usw.) üblich sind.

[0004] Gegenstand der Erfindung ist ein hochoberflächiges pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die spezifische Oberfläche nach BET mehr als $115 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, und die Sears-Zahl mehr als $8 \text{ ml}/2\text{g}$ ist.

[0005] In einer Ausführungsform der Erfindung ist das Aluminiumoxid dadurch gekennzeichnet, daß die Dibutylphthalatabsorption des Pulvers gemessen mit 16 g Einwaage nicht meßbar ist (keine Endpunktserkennung).

[0006] Das erfindungsgemäße, pyrogen hergestellte Aluminiumoxid kann nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestellt werden, wobei als Ausgangsmaterial eine verdampfbare Aluminiumverbindung, bevorzugt das Chlorid, benutzt wird.

[0007] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Aluminiumoxids als tintenabsorbierende Substanz in Ink-Jet-Medien.

[0008] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen hochoberflächigen Aluminiumoxids als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial (CMP-Anwendungen), als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie.

[0009] Das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Aluminiumoxid als tintenabsorbierende Substanz weist die folgenden Eigenschaften auf:

Gute optische Dichte und Auflösung der Punkte, hohe Tintenabsorption, schnelle Tintentrocknungszeit, kein Bleeding (Ineinanderlaufen der Tinten), nach der Trocknung gute Wasserbeständigkeit, keine Farbverschiebungen, keine Zerstörung der Tinten nach langer Zeit.

[0010] Im Vergleich zu bekannten kommerziell erhältlichen Produkten (Aluminiumoxid C und Aerosil MOX 170, beide Degussa-Hüls AG) zeigt das erfindungsgemäße Aluminiumoxid sehr gute Eigenschaften bei der Herstellung von Inkjet-Empfangsschichten sowohl alleine als auch in Kombination mit anderen Füllstoffen. Es zeichnet sich durch eine größere Farbbrillanz und Farbtiefe aus. Diese Eigenschaften werden besonders bei Tintenempfangsschichten, die zur fotorealistischen Wiedergabe verwendet werden, benötigt. Auch die Wetterbeständigkeit gegen Wasser und Licht ist erhöht, was bei Außeneinsatz von Vorteil ist.

Beispiel 1

[0011] In einem Brenner bekannter Bauart werden 320 kg/h zuvor verdampftes Aluminiumtrichlorid (AlCl_3) zusammen mit $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoff und $450 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Luft gemeinsam verbrannt.

[0012] Das feinteilige hochoberflächige Aluminiumoxid wird nach der Flammenreaktion in einem Filter oder Zyklon von den gleichfalls entstandenen Salzsäuregasen abgetrennt, wobei anschließend noch anhaftende HCl -Spuren durch Behandlung mit befeuchteter Luft bei erhöhter Temperatur entfernt werden.

[0013] Das entstandene hochoberflächige pyrogene Aluminiumoxid weist dabei die in Tabelle 1 gezeigten physikalisch-chemischen Kenndaten auf. In Tabelle 1 sind zum Vergleich die Daten des kommerziell erhältlichen pyrogenen Aluminiumoxids der Fa. Degussa-Hüls AG/Frankfurt mit aufgeführt. (Handelsname Aluminiumoxid C)

Tabelle 1

	Einheit	Erfindungsgemäßes hochoberflächiges Aluminiumoxid Alu 130	Aluminiumoxid C
BET	m^2/g	121	100
Spezifische Oberfläche			

Tabelle 1 (fortgesetzt)

	Einheit	Erfindungsgemäßes hochoberflächiges Aluminiumoxid Alu 130	Aluminiumoxid C
Sears-Zahl (pH 4 bis 9)	ml/2g	9,38	7,05
pH	4%-wäßrige Dispersion	4,93	4,5
Trocknungsverlust	Gew. %	3,3	3,0
Schüttdichte	g/l	55	48
Stampfdichte	g/l	63	57
DBP-Absorption	Gew. %	nicht meßbar, kein Endpunkt festzustellen.	231
DBP: Dibutylphthalat			

[0014] Die Messung der Sears-Zahl wird in EP 0 717 008 beschrieben.

Beispiel 2

Herstellung der Streichfarbe und Beschichtung:

[0015] 30 Massenteile Polyvinylalkohol Mowiol 28-99 (Firma Clariant), 80 Massenteile Sipernat 310 (Fällungskieselsäure, Degussa-Hüls AG) und jeweils 20 Massenteile der obengenannten pyrogen hergestellten Oxide werden eingesetzt. Der Feststoffgehalt wird auf 18 % eingestellt . Diese wäßrige Dispersion wird mit einem Dissolver 30 min bei 3000 U/min gerührt. Diese Streichfarbe wird mittels eines profilierten Rakelstabes auf ein 70 g/ m² Basispapier aufgetragen. Die Streichfarbe wird mit heißer Luft getrocknet. Das Auftragsgewicht beträgt im trockenen Zustand 10 g/m².

Ergebnisse

[0016]

	Aerosil MOX 170	Aluminiumoxid C	Alu 130
Farbbrillanz	gut	gut-sehr gut	sehr gut
Wetterbeständigkeit	befriedigend	gut	gut-sehr gut

Beispiel 3

Herstellung der Streichfarbe:

[0017] 35 Massenanteile Polyvinylalkohol Mowiol 28-99 (Clariant) und jeweils 100 Massenanteile der obengenannten pyrogen hergestellten Oxide werden eingesetzt. Der Feststoffgehalt wird auf 15 % eingestellt. Diese Dispersion wird homogenisiert. Diese Streichfarbe wird auf eine 100 Mikrometer dicke Polyesterfolie mittels eines profilierten Rakelstabes aufgetragen. Die Streichfarbe wird mit heißer Luft getrocknet. Die Naßfilmdicke beträgt 120 Mikrometer.

Ergebnisse

[0018]

	Aerosil MOX 170	Alu C	Alu 130
Haftung auf Folie	ausreichend-befriedigend	gut	gut-sehr gut
Farbbrillanz	befriedigend	gut	gut-sehr gut
Wetterbeständigkeit	befriedigend	gut	gut-sehr gut
Tintenabsorbtion	Gut-befriedigend	gut	sehr gut
Glanz	gut-befriedigend	gut-sehr gut	sehr gut

Beispiel 4

Herstellung der Streichfarbe:

[0019] 70 Massenteile Polyvinylalkohol Mowiol 5-88 (Clariant), 20 Massenteile PVP/VA W-735 (Polyvinylpyrrolidone-Polyvinylacetat-Copolymer, ISP), 10 Teile Polyvinylpyrrolidon K-30 (ISP) und jeweils 50 Teile der oben genannten pyrogen hergestellten Oxide werden eingesetzt.

[0020] Der Feststoffgehalt wird auf 20 % eingestellt. Die Streichfarbe wird mittels eines profilierten Rakelstabes mit einer Naßfilmdicke von 80 Mikrometern auf ein 100 Mikrometer dicke Polyesterfolie aufgetragen. Die Streichfarbe wird mit heißer Luft getrocknet.

Ergebnisse

[0021]

	Aerosil MOX 170	Alu C	Alu 130
Farbbrillanz	gut	gut-sehr gut	sehr gut
Wetterbeständigkeit	befriedigend-gut	gut	gut-sehr gut
Transparenz	befriedigend	gut	gut-sehr gut
Glanz	befriedigend-gut	gut-sehr gut	sehr gut

[0022] Diese Ergebnisse zeigen die anwendungstechnischen Vorteile des erfindungsgemäßen Aluminiumoxides Alu 130.

Beispiel 5

[0023] Zum Vergleich werden neben dem erfindungsgemäßen hochoberflächigen Aluminiumoxid 130 noch Aluminiumoxid C und MOX 170 (beides Fa. Degussa-Hüls AG Frankfurt) eingesetzt.

Herstellung der Streichfarbe und Beschichtung:

[0024] Lösung A ist eine (bezogen auf PVA) 10-prozentige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol (Feststoff, Abkürzung PVA) Mowiol 28-99 der Fa. Clariant.

[0025] Diese Lösung wird mit destilliertem Wasser versetzt, so daß eine Lösung B entsteht. Diese Lösung B wird mit Sipernat 310 (Fällungskieselsäure, Degussa-Hüls AG) und jeweils den pyrogen hergestellten Oxiden zur Bildung

der Streichfarbe C versetzt. Diese Streichfarbe weist ein Massenverhältnis von 80 Teilen Sipernat 310 zu 20 Teilen pyrogenes Oxid zu 30 Teilen PVA, bezogen auf die Feststoffe, auf. Der Gesamtfeststoffgehalt beträgt 18 %.

[0026] Die Streichfarbe C wird mit einem Dissolver 30 Minuten bei 3000 U/min dispergiert. Die Streichfarbe wird anschliessend mittels eines profilierten Raketstabes auf ein 70 g / m² Basispapier aufgetragen und mit heißer Luft getrocknet. Das Auftragsgewicht beträgt im trockenen Zustand 10 g / m².

[0027] Die Drucktests werden auf einem Epson Stylus Colour 800 mit höchster Auflösung (1440 * 720 dpi) durchgeführt.

Ergebnisse

[0028]

	Aerosil MOX 170	Alu C	erfindungsgemäßes hochoberflächiges Alu- miniumoxid
Farbintensität	gut	gut-sehr gut	sehr gut
Farbbeständig- keit	befriedigend	gut	gut-sehr gut

Beispiel 6

Streichfarbenformulierung

[0029] Zum Vergleich werden als weitere Oxide neben dem erfindungsgemäßen hochoberflächigen Aluminiumoxid 130 noch Aluminiumoxid C und MOX 170 (beides Fa. Degussa-Hüls AG Frankfurt) eingesetzt.

[0030] Von diesen drei unterschiedlichen pyrogenen Oxiden wird eine wäßrige Dispersion hergestellt. Dies geschieht unter Verwendung eines Rotor-Stator-Systems (Ultra-Turrax) bei einer Dispersionszeit von 30 Minuten in einem doppelwandigen Gefäß (mit Wasserkühlung). Es wurde eine (bezogen auf den Feststoff) 25-prozentige Dispersion (w = 0,25) hergestellt, welche einen Massenanteil von 0,5 % Essigsäure beinhaltet.

Herstellung der Streichfarbe:

[0031] Lösung A ist eine (bezogen auf PVA) 8-prozentige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol (Feststoff, Abkürzung PVA) Mowiol 40-88 der Fa. Clariant.

[0032] Diese Lösung A wird mit destilliertem Wasser verdünnt, so daß eine Lösung B entsteht. Die Lösung B wird jeweils mit den verschiedenen Metalloxid-Dispersionen versetzt und eine Streichfarbe C gebildet. Die Streichfarbe C weist ein Massenverhältnis von 100 Teilen pyrogenes Oxid zu 25 Teilen PVA, bezogen auf den Feststoff, auf. Der Gesamtfeststoffgehalt beträgt 15 %. Diese Streichfarbe wird auf eine 100 Mikrometer dicke Polyesterfolie mittels eines profilierten Raketstabes aufgetragen und mit heißer Luft getrocknet. Die Naßfilmdicke beträgt 120 Mikrometer.

[0033] Mit dem Aerosil MOX 170 war es nicht möglich eine haftende Beschichtung herzustellen. Für dieses Misch-oxid muß der Anteil bis auf ein Verhältnis von 100 Teilen Aerosil zu 40 Teilen PVA, bezogen auf das Feststoffverhältnis, angehoben werden.

Ergebnisse

[0034]

	Aerosil MOX 170	Alu C	Erfindungsgemäßes hochoberflächiges Alu- miniumoxid
Haftung auf Folie	ausreichend	gut	Gut-sehr gut

(fortgesetzt)

	Aerosil MOX 170	Alu C	Erfindungsgemäßes hochoberflächiges Alu- miniumoxid
Farbbrillanz	befriedigend	Gut-sehr gut	Sehr gut
Farbbeständigkeit	befriedigend	Gut-sehr gut	Sehr gut
Tintenabsorption	Sehr gut	gut	Gut-sehr gut
Glanz	Mangelhaft	Gut-sehr gut	Sehr gut

Beispiel 7**Streichfarbenformulierung**

[0035] Zum Vergleich werden als weitere Oxide neben dem erfindungsgemäßen hochoberflächigen Aluminiumoxid 130 noch Aluminiumoxid C und MOX 170 (beides Fa. Degussa-Hüls AG Frankfurt) eingesetzt.

[0036] Lösung A ist eine (bezogen auf PVA) 20-prozentige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol (Feststoff, Abkürzung PVA) 4-88 der Firma Clariant.

[0037] Lösung B ist eine (bezogen auf das Copolymer) 50 -prozentige wäßrige Lösung von eine Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat (Abkürzung PVP / VA) W 735 der Firma ISP.

[0038] Lösung C ist eine (bezogen auf PVP) 20- prozentige wäßrige Lösung von Polyvinylpyrrolidon (Abkürzung PVP) K - 30 der Firma ISP.

[0039] Diese drei Lösungen werden in der obengenannten Reihenfolge und in folgendem Verhältnis gemischt (70 Massenteile PVA : 20 Teile PVP / VA : 10 Teile PVP, bezogen auf den Feststoff) und mit Wasser verdünnt, so daß man beim Zufügen von 50 Teilen der jeweiligen Metalloxide, eine Streichfarbe mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 20 % erhält. Diese Dispersion wird mittels eines geeigneten Dispersionsgerätes, wie z.B. wie eines Ultra-Turrax der Fa. Janke und Kunkel mit einem Rotor-Stator-System, für 30 Minuten bei 10000 Umdrehungen pro Minute dispergiert. Die Streichfarbe wird mittels eines profilierten Raketstabes mit einer Naßfilmdicke von 80 Mikrometern auf ein 100 Mikrometer dicke Polyesterfolie aufgetragen und mit heißer Luft getrocknet.

Ergebnisse**[0040]**

	Aerosil MOX 170	Alu C	erfindungsgemäßes hochoberflächiges Alu- miniumoxid
Farbbrillanz	gut	gut-sehr gut	sehr gut
Farbbeständig- keit	befriedigend-gut	gut	gut-sehr gut
Transparenz	befriedigend	gut	gut-sehr gut
Glanz	befriedigend-gut	gut-sehr gut	sehr gut

Vorteile:

[0041] Im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Produkten (Aluminiumoxid C und Aerosil MOX 170, beide Degussa-Hüls AG) zeigt das erfindungsgemäße Aluminiumoxid sehr gute Eigenschaften bei der Herstellung von Inkjet-Empfangsschichten sowohl alleine als auch in Kombination mit anderen Füllstoffen. Es zeichnet sich durch eine größere Farbbrillanz und Farbtiefe aus. Diese Eigenschaften werden besonders bei Tintenempfangsschichten, die zur fotorealistischen Wiedergabe verwendet werden, benötigt. Auch die Farbbeständigkeit gegen Wasser und Licht ist erhöht, was bei Außeneinsatz von Vorteil ist.

Patentansprüche

1. Hochoberflächiges pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche nach BET mehr als $115 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, und die Sears-Zahl mehr als $8 \text{ ml}/2\text{g}$ ist.
2. Pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dibutylphthalatabsorption des Pulvers gemessen mit 16 g Einwaage nicht meßbar ist (keine Endpunktserkennung).
3. Pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestellt wird, wobei als Ausgangsmaterial eine verdampfbare Aluminiumverbindung bevorzugt das Chlorid benutzt wird.
4. Verwendung des hochoberflächigen Aluminiumoxids gemäß Anspruch 1 als tintenabsorbierende Substanz in Ink-Jet-Medien.
5. Verwendung des hochoberflächigen Aluminiumoxids gemäß Anspruch 1 als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial (CMP-Anwendungen), als keramischen Grundstoff, in der Elektronikindustrie, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 5181

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 802 158 A (DEGUSSA) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) * Seite 2, Zeile 26 - Zeile 27; Ansprüche *	1-5	C01F7/02 C01F7/30
A	EP 0 023 588 A (DEGUSSA) 11. Februar 1981 (1981-02-11) * das ganze Dokument *	1,3	
A	EP 0 395 925 A (DEGUSSA) 7. November 1990 (1990-11-07) * das ganze Dokument *	1,3	
D,A	EP 0 717 008 A (DEGUSSA) 19. Juni 1996 (1996-06-19)		
A	DE 40 35 089 C (DEGUSSA) 23. April 1992 (1992-04-23)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01F B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29. August 2000	Prüfer Zalm, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.02 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 5181

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0802158 A	22-10-1997	DE 19615111 A	23-10-1997
		JP 10045402 A	17-02-1998
EP 0023588 A	11-02-1981	DE 2931585 A	12-02-1981
		AT 873 T	15-05-1982
		DE 3060306 D	03-06-1982
		JP 56026717 A	14-03-1981
		US 4286990 A	01-09-1981
EP 0395925 A	07-11-1990	DE 4009299 A	25-10-1990
		DD 293799 A	12-09-1991
		JP 3080106 A	04-04-1991
EP 0717008 A	19-06-1996	DE 4445205 A	20-06-1996
		DE 59506347 D	12-08-1999
		JP 2957455 B	04-10-1999
		JP 8225325 A	03-09-1996
DE 4035089 C	23-04-1992	AT 116156 T	15-01-1995
		AU 8762791 A	26-05-1992
		CA 2095349 A	06-05-1992
		DE 4042594 A	02-07-1992
		DE 59104098 D	09-02-1995
		WO 9207653 A	14-05-1992
		EP 0556222 A	25-08-1993
		ES 2067954 T	01-04-1995
		FR 2668762 A	07-05-1992

EPO FORM P441

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82